

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Le misure ebbero per risultato di stabilire con certezza che nel caso dei cristalli rombici (nei quali si può concepire il  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  come solvente) il sale misto ha una tensione maggiore dei suoi componenti; per i cristalli monoclini invece i rapporti s'invertono.

Le esperienze furono condotte in modo da eliminare per quanto era possibile le numerose cause d'errore: non è possibile però attribuire ad esse, come a tutte quelle dello stesso genere, un valore rigorosamente quantitativo.

I risultati di esse insieme con quelli di alcune misure di solubilità e di calore di soluzione che possono avere un interesse per la teoria verranno esposti in una prossima Nota.

**Chimica.** — *Nuovi composti di sali metallici idrati con l'esametilentetrammina. (Forme labili di idratazione fissate mediante una base organica)* <sup>(1)</sup>. Nota II di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Abbiamo descritto nella Nota I <sup>(2)</sup> una serie di composti formati da sali metallici con l'esametilentetrammina e corrispondenti alla formula generale  $M''X_2 \cdot 10H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$ , in cui  $M''$  significa Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel e  $X =$  Cloro, Bromo, Jodio.

Se si confrontano questi composti con i corrispondenti sali metallici idrati che si possono ottenere cristallizzati allo stato libero, si constata che ad eccezione del cloruro di Magnesio che può dare un idrato con 12 molecole di acqua <sup>(3)</sup> (stabile però soltanto sotto  $-16^\circ$ ) tutti gli altri sali alogenati dei metalli suddetti presentano negli idrati liberi un grado d'idratazione ch'è generalmente inferiore, di rado eguale a quello che raggiungono nei composti con l'esametilentetrammina. Infatti per i cloruri di Manganese, Cobalto e Nickel, per i bromuri di Manganese e Cobalto e per il joduro di Nickel l'idratazione massima è rappresentata da sei molecole di acqua: per il bromuro di Nickel e per i joduri di Manganese e Cobalto si conoscono idrati con nove molecole di acqua e soltanto per il bromuro e il joduro di Magnesio sono stati descritti idrati con dieci molecole di acqua.

Nella previsione che l'azione fissatrice dell'esametilentetrammina sulle forme d'idratazione avrebbe potuto esplicarsi oltre che nei sali alogenati, in altre sorta di sali, abbiamo fatto reagire l'esametilentetrammina sui solfofocianuri, nitrati, perclorati di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel e sul

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, 1910, II, 584.

<sup>(3)</sup> Van't Hoff, Meyerhoffer Ch. C. Bl., 1898, II, 915; Bogodoroski, Ch. C. Bl., 1899, I, 246.

solfocianuro ferroso e abbiamo ottenuto molti nuovi composti cristallizzati verosimilmente analoghi, quanto alla costituzione, a quelli descritti nella Nota precedente.

Il confronto fra il grado d'idratazione di questi nuovi composti e quello dei corrispondenti sali idrati liberi conduce alla stessa conclusione alla quale si è giunti più sopra per i composti alogenati. Infatti mentre nella letteratura si trovano descritti il solfocianuro di Magnesio con quattro molecole di acqua, i solfocianuri di Manganese, Ferro e Cobalto con tre, e quello di Nickel con una molecola e mezza di acqua, noi abbiamo ottenuto con l'esametilentetrammina dal solfocianuro di Magnesio il composto  $Mg(SCN)_2 \cdot 10H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$ , e dai solfocianuri degli altri metalli, dei composti aventi la formula generale



Il composto di Magnesio e quello di Manganese possono venir ricristallizzati dall'acqua senza alterarsi: invece i composti di Ferro, Cobalto e Nickel quando vengono ricristallizzati perdono una molecola di esametilentetrammina trasformandosi in composti che corrispondono alla formula generale



e che sono fra loro isomorfi.

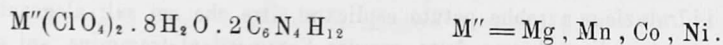
I nitrati di Magnesio, Cobalto, Nickel e probabilmente anche quello di Manganese <sup>(1)</sup>, oltre agli esaidrati, possono dare degli idrati con nove molecole di acqua. I composti di detti nitrati con l'esametilentetrammina corrispondono alla formula generale



Anche questi composti sono fra loro isomorfi.

I perclorati dei metalli pesanti vennero preparati da Serullas <sup>(2)</sup> che però non ne determinò l'acqua di cristallizzazione. Recentemente R. Salvadori <sup>(3)</sup> ha descritto il perclorato di Cobalto con sei molecole di acqua.

Dalle soluzioni dei perclorati di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel l'esametilentetrammina separa dei composti cristallizzati corrispondenti alla formula generale



Tutti i composti dei perclorati possono venir ricristallizzati dall'acqua e sono fra loro isomorfi.

<sup>(1)</sup> R. Funk, Z. f. anorg. Ch. 20, 393, (1899).

<sup>(2)</sup> A. ch. phys., 46, 305.

<sup>(3)</sup> Gazz. Chim., 40, II, 15, (1910).

PARTE SPERIMENTALE.

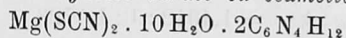
Nella preparazione dei composti che vengono qui descritti si procedette come per i composti alogenati della Nota precedente.

L'esametilentetrammina venne aggiunta in soluzione acquosa e concentrata alle soluzioni acquose e concentrate dei sali metallici. Le soluzioni dei solfocianuri e dei perclorati vennero talvolta preparate dai carbonati metallici coi rispettivi acidi ma spesso s'impiegarono le soluzioni dei solfati o degli acetati addizionate di solfocianuro di potassio o di perclorato di sodio.

Nelle analisi l'anione solfocianico venne determinato volumetricamente col metodo Volhard. L'azoto nitrico nei nitrati si dosò col metodo Schultze e Tiemann: l'azoto dell'esametilentetrammina come ammoniaca previa eliminazione dell'azoto nitrico con solfato ferroso nei nitrati e dell'acido solfocianico con solfato di argento nei solfocianuri.

I dati cristallografici che si trovano in questa Nota, sono dovuti al prof. dott. E. Billows dell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Padova, che ebbe la cortesia di misurare alcuni dei nostri composti.

*Solfocianuro di magnesio idrato ed esametilentetrammina.*



Cristalli incolori jalini tabulari molto sottili, lunghi da 3 a 7 mm.

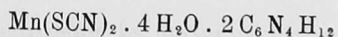
Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

Costanti  $a : b : c = 0,9342 : 1 : 0,9223$

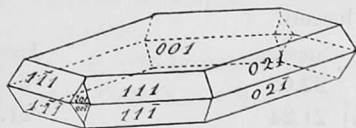
$\alpha = 134^\circ.12'$ ;  $\beta = 47^\circ.4'$ ;  $\gamma = 120^\circ.56'$

	Calcolato	Trovato
SCN	19,33	19,70-19,44-19,34
N(ammon)	18,65	18,64

*Solfocianuro di manganese idrato ed esametilentetrammina.*



Cristalli incolori jalini appiattiti secondo  $\{001\}$ .

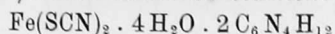


Classe di simmetria:  $\omega_3$  (olosimmetrica del sistema dimetrico).

Costanti  $a : c = 1 : 1,0366$

	Calcolato	Trovato
SCN	22,19	22,20
N(ammon)	21,41	21,32

*Solfocianuro ferroso idrato ed esametilentetrammina.*



Squamette cristalline, bianche appena preparate: all'aria e alla luce ingialliscono lievemente. La soluzione acquosa del composto è verdastra e si altera rapidamente all'aria: imbrunisce e lascia depositare una miscela di idrato ferroso e idrato ferrico.

	Calcolato	Trovato
SCN	22,15	21,93
N	21,37	21,12
$\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$		

Se si prepara a caldo una soluzione concentrata del composto precedente e dopo filtrata si protegge dall'azione dell'aria con uno strato di petrolio e si lascia raffreddare, si ottengono dei bei cristalli di color giallo canarino tendenti al verdastro. Alla luce e all'aria si alterano diventando rossastri ed opachi.

Classe di simmetria  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

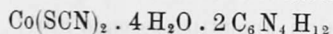
$$\text{Costanti } a : b : c = 1,4012 : 1 : 1,5723$$

$$\alpha = 124^\circ.57' ; \beta = 29^\circ.54' ; \gamma = 121^\circ.36'$$

	Calcolato	Trovato
SCN	30,24	29,79
N(ammon)	14,58	13,98

I risultati analitici non sono molto soddisfacenti. Ciò dipende dalla difficoltà di ottenere e conservare il composto allo stato di purezza. Però l'isomorfismo di questo composto col composto  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  che sarà più sotto descritto, conferma la formula che gli abbiamo attribuito.

*Solfocianuro cobaltoso idrato ed esametilentetrammina.*



Squamette rosee, lucenti.

	Calcolato	Trovato
SCN	22,02	21,96
N(ammon)	21,24	21,44
$\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$		

Quando si prepara una soluzione concentrata a caldo del composto precedente si separa dell'idrato cobaltoso e un sale basico verdastro insolubile in acqua. Dalla soluzione filtrata si formano per raffreddamento dei cristalli tabulari di color rosso-granatino scuro.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino).

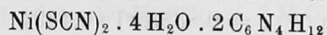
Costanti  $a : b : c = 1,4232 : 1 : 1,6034$

$\alpha = 128^\circ.23'$ ;  $\beta = 31^\circ.6'$ ;  $\gamma = 123^\circ.33'$

Dalle misure cristallografiche risulta che questo composto è isomorfo col composto ferroso  $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

	Calcolato	Trovato
SCN	29,99	29,91
Co	15,22	15,41
N(ammon)	14,47	14,52

*Solfocianuro di nickel idrato ed esametilentetrammina.*



Polvere cristallina verde.

	Calcolato	Trovato
SCN	22,03	22,11

$\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$



FIG. 2.

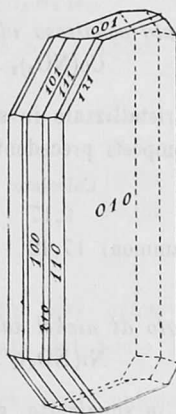


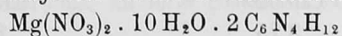
FIG. 3.

Si ottiene ricristallizzando il composto precedente dall'acqua. Cristalli tabulari di color verde smeraldo.

Classe di simmetria:  $\omega_7$  (olosimmetrica del sistema triclino). Forma cristalli misti col composto  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  in tutti i rapporti.

	Calcolato	Trovato
SCN	30,01	30,04

*Nitrato di magnesio idrato ed esametilentetrammina.*



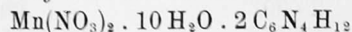
Cristalli incolori, jalini, tabulari.

Classe di simmetria:  $\omega_5$  (olosimmetrica del sistema trimetrico).

Costanti  $a : b : c = 0,8261 : 1 : 0,4813$

	Calcolato	Trovato
Mg	3,99	4,10
N(ammon)	18,41	18,40

*Nitrato di manganese idrato ed esametilentetrammina.*



Cristalli somigliantissimi ai precedenti.

Classe di simmetria:  $\omega_5$  (olosimmetrica del sistema trimetrico).

Costanti  $a : b : c = 0,8388 : 1 : 0,4894$

	Calcolato	Trovato
Mn	8,59	8,50
N(nitrico)	4,38	3,97
N(ammon)	17,53	17,78

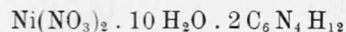
*Nitrato cobaltoso idrato ed esametilentetrammina.*



Si ottiene cristallizzato in squamette rosee: dà soluzioni solide in tutti i rapporti coi composti precedenti di Magnesio e di Manganese.

	Calcolato	Trovato
Co	9,17	9,13
N(ammon)	17,42	17,56

*Nitrato di nickel idrato ed esametilentetrammina.*



Cristallizza in squamette verde-smeraldo. Forma soluzioni solide in tutti i rapporti coi composti precedenti analoghi di Magnesio, Manganese e Cobalto.

	Calcolato	Trovato
Ni	9,13	9,31

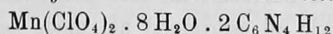
*Perclorato di magnesio idrato ed esametilentetrammina.*



Aghetti incolori, lucenti.

	Calcolato	Trovato
Mg	3,75	3,71
N	17,22	16,96

*Perclorato di manganese idrato ed esametilentetrammina.*



Cristalli simili ai precedenti.

	Calcolato	Trovato
Mn	8,10	9,02
N	16,52	16,32

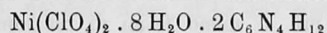
*Perclorato di cobalto idrato ed esametilentetrammina.*



Cristallizza in aghi rosei. Forma soluzioni solide col composto  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  e col composto  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

	Calcolato	Trovato
Co	8,64	9,02
N	16,42	16,32

*Perclorato di nickel idrato ed esametilentetrammina.*



Cristallizza in aghi verdi. È isomorfo coi composti corrispondenti di Magnesio, Manganese e Cobalto.

	Calcolato	Trovato
Ni	8,60	8,51
Cl	10,40	10,28
N	16,43	16,03

**Chimica.** — *Sulla sintesi diretta dei gliceridi* (1). Nota di I. BELLUCCI e R. MANZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Berthelot è stato il primo a provare che dalla unione della glicerina con i corrispondenti acidi grassi si possono direttamente ricostruire i comuni gliceridi ad elevato numero di atomi di carbonio. Dalle sue ricerche, svoltesi circa sessanta anni fa, appare ben evidente come egli si fosse soprattutto prefisso di dimostrare l'identità dei prodotti sintetici da lui ottenuti con i grassi naturali, senza troppo preoccuparsi delle modalità sperimentali in cui si svolgevano le relative reazioni. Ricordiamo infatti che Berthelot riscaldava ad elevata temperatura (200°-260°), in tubi chiusi alla lampada e per un tempo generalmente molto lungo, miscele di acido grasso e glicerina (o anche di acido grasso e mono- e digliceride), nelle quali prevaleva, a seconda dei casi, un forte eccesso di parte acida o di glicerina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.